

JP patent publication Toku Kai Sho 57-41333 discloses a method of smelting sulfide ore wherein the sulfide ore in a melt state is subjected to oxidation smelting in the presence of calcium ferrite slag and /or sodium ferrite slag to be converted to a crude metal.

The calcium ferrite slag may be in a composition of CaO; 15 to 35 weight percent, SiO₂; up to 7 weight percent with the balance being substantially iron oxide.

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—41333

⑬ Int. Cl.³
C 22 B 5/08
13/02
15/00

識別記号

庁内整理番号
7333—4K
7128—4K
7128—4K

⑭ 公開 昭和57年(1982)3月8日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑮ 硫化鉍物の製錬法

仙台市新坂町16—32

⑯ 特 願 昭55—116788

⑰ 出 願 人 矢沢彬

仙台市新坂町16—32

⑱ 出 願 昭55(1980)8月25日

⑲ 代 理 人 弁理士 和田憲治

⑳ 発 明 者 矢沢彬

明 細 書

1. 発明の名称

硫化鉍物の製錬法

2. 特許請求の範囲

(1) カルシウムフェライト系スラグおよび／またはナトリウムフェライト系スラグの存在下で硫化鉍物を粗金属に溶融状態で酸化製錬することからなる硫化鉍物の製錬法。

(2) カルシウムフェライト系スラグは、CaO；15～35重量％、SiO₂；7重量％以下、残部が実質上酸化鉄からなるスラグである特許請求の範囲第1項記載の硫化鉍物の製錬法。

(3) ナトリウムフェライト系スラグは、Na₂O；15～35重量％、SiO₂；7重量％以下、残部が実質上酸化鉄からなるスラグである特許請求の範囲第1項記載の硫化鉍物の製錬法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は硫化鉍物の溶融製錬法に関するもので、鉛、亜鉛、銅などの硫化物鉍石やスクラップ等の溶融製錬に際し、石灰石やソーダ灰を溶剤として

酸化鉄—酸化カルシウム、酸化鉄—酸化ナトリウム系の、いわゆるフェライト系スラグを生成させることにより、スラグ中の鉛、亜鉛、銅などの含有量を大幅に低下することを特徴とする溶融製錬法を提供するものである。

従来の鉛、亜鉛、銅などの硫化鉍やスクラップの溶融製錬では、シリカを溶剤として投入し、酸化鉄—シリカ系、あるいは酸化鉄—シリカ—酸化カルシウム系の、いわゆるケイ酸塩スラグを生成させるのが常であつた。すなわち、従来の非鉄製錬ではケイ酸塩スラグ（シリケートスラグともいう）がもつばら使用され、その最も一般的な構成酸化物はシリカ（SiO₂）と酸化鉄（FeO）で、副次的成分としてAl₂O₃、CaOなどが考えられ、酸化鉄のうちでもマグネタイト（Fe₃O₄）の許容存在量は制限されていた。このような従来のスラグでは、相当量の鉛、亜鉛、銅、金、銀などがスラグ中に入り、損失となるのはよく知られたところである。

本発明は、かような従来のケイ酸塩スラグに代

えて新しいスラグを用いて、このような各有価金属の損失を大巾に低減する硫化鉱物の製錬法を提供するもので、カルシウムフェライト系スラグおよび／またはナトリウムフェライト系スラグの存在下で硫化鉱物を粗金属に熔融状態で酸化製錬することを特徴とする。

本発明者がフェライトスラグと名付けた新しいタイプのスラグは酸化鉄と酸化カルシウム（カルシウムフェライトスラグ）、あるいは酸化鉄と酸化ナトリウム（ナトリウムフェライトスラグ）を主成分とするもので、15～35％、通常20％前後のCaOあるいはNa₂Oを含み、従来スラグの不可欠成分と考えられたシリカは副次的で、CaOまたはNa₂Oの1/5程度もしくはシリカをほとんど含まないものである。このフェライトスラグはシリケートスラグと異なり大量のFe₂O₃を保有することができ、したがって強還元性から強酸化性まで広汎な製錬条件に用いることができる。また酸化鉄保有能が高いのでスラグの量も一般に少量で済む。融点は1100～1200℃でシリケートスラグと

同程度もしくはそれ以下であり、粘性や表面張力が著しく低いので迅速完全な製錬反応を実現できる、など種々の特徴を有するが、このフェライトスラグを用いると、スラグ中への鉛、亜鉛、銅などの移行を大巾に低減することができることがわかった。

CaOやNa₂Oを相当量含むスラグは強い塩基性であるため、従来As、Sb、Pなど粗金属中の有害元素を酸化製錬し酸性酸化物として除くのに使われてきたが、その際には相当量のシリカが共存したり、酸化鉄が欠如した条件が一般で、上述のフェライトスラグには相当しないものであつた。また、最近、銅マットから粗銅を造る工程でCaO-Fe₂O₃-Cu₂O系のフェライトスラグと呼ぶに相当するスラグが使われている例があるが、これはマットの粗銅への転換工程を円滑に実現するために用いられたスラグで、スラグへの有価金属の損失の低減を意図して採りあげたものではなかつた（例えば特公昭51-5337号公報）。

以下に本発明法を代表的な試験例および実施例

に従つて具体的に説明する。

スラグへの金属の損失は通常その酸化物の形で失われるので、熔融製錬条件の酸素分圧と関係し、還元性で酸素分圧が低ければスラグ損失は少なく、酸化性で酸素分圧が高いとスラグ損失は多くなる。したがってスラグ損失の大小を以下、FeO-Fe₂O₃-SiO₂系のケイ酸塩スラグとFeO-Fe₂O₃-CaO系のフェライトスラグについて、酸素分圧を一定にして比較する。

まず1200℃で熔融鉛とスラグが、酸素分圧10⁻¹² atm、10⁻¹⁰ atmあるいは10⁻⁸ atmの下で共存平衡した場合、スラグ中の鉛含量は第1表のようになる。

第1表

酸素分圧	ケイ酸塩スラグ中のPb％	フェライトスラグ中のPb％
10 ⁻¹² atm	0.75％	0.11％
10 ⁻¹⁰ atm	7.2％	0.65％
10 ⁻⁸ atm	22.5％	2.1％

このほか多くの試験を行なつたが、鉛のスラグ損失はフェライトスラグの場合はケイ酸塩の1/10程度になることが確認された。

同様な測定を熔融銅とスラグと共存平衡させて行なつた結果は第2表のとおりである。

第2表

酸素分圧	ケイ酸塩スラグ中のCu％	フェライトスラグ中のCu％
10 ⁻¹¹ atm	0.6％	0.4％
10 ⁻⁸ atm	2.6％	1.6％
10 ⁻⁶ atm	10％以上 固体Fe ₂ O ₃ 析出し 流動性悪い	5.5％

フェライトスラグへの銅損失は通常ケイ酸塩スラグの場合の60％程度であるが、酸化性で酸素分圧が大きい場合は差が大きくなる。

亜鉛製錬の場合のスラグ中の亜鉛含量は、酸素分圧のほかに共存気相中の金属亜鉛蒸気圧によつても変わるので、鉛や銅の場合のように簡単でないが、結論的にフェライトスラグへの亜鉛損失はケイ酸塩スラグの場合の1/3程度となる。

以上のような効果を得るためのフェライトスラグの組成としては、CaOあるいは Na_2O を15～35%含有するスラグが適当である。

以上のようにスラグ中に溶解する有価物濃度を比較すると、従来のケイ酸塩スラグにくらべ、フェライトスラグが著しく有利であるが、実際製錬ではさらにフェライトスラグが有利になる要因がこのほかに二つある。一つはフェライトスラグの方がスラグ量が少ないことで、一般にケイ酸塩スラグの60～80%で済むことになる。もう一つはフェライトスラグはケイ酸塩スラグと異なり粘度が小さくマグネタイト固体が析出する心配も無いため、懸垂によるスラグ損失が著しく少ないことである。これらの要因を総合すると、フェライトスラグを使用した実際製錬では、従来法にくらべスラグ損失が格段の差で小さくなり、金属の回収率が上昇することになる。

実施例1

実際製錬をふまえた試験として $\text{Pb}:\text{Fe}=4:1$ の割合になるよう調合した鉛-酸化鉛-酸化鉄混

合物に適切なスラグを造るようシリカあるいはライム(CaO)を加え1200℃で還元溶融を行なった。得られたシリケート系スラグとフェライト系スラグを対比し、その組成、量、装入鉛量に対するスラグ損失鉛の割合などを示すと第3表のとおりである。No1は最も還元性の強い条件(鉄ルツボ使用)、No2は相対に酸化性の条件(マグネシヤルツボ)での例である。

第 3 表

スラグ種別	No.1 (還元性)	No.2 (酸化性)	スラグ組成 (%)					スラグ量 (装入Pbを1とする)	スラグへの Pb損失(%)
			SiO_2	CaO	FeO	Fe_2O_3	Pb		
シリケート系	35.1	29.3	—	—	40.8	2.1	0.9	2.1	0.5
フェライト系	—	—	—	20.9	57.7	20.4	0.15	1.7	0.06
シリケート系	—	—	—	—	52.0	8.1	27.1	3.3	22
フェライト系	—	—	—	19.6	36.6	38.5	2.5	1.8	1.1

第3表の結果にみるように、スラグへの鉛損失はフェライト系スラグ使用の場合格段の差で小さい。とくに酸化性の条件下ではシリケート系スラグはマグネタイト含量が高く粘度が大きくなり、懸垂による鉛損失もふえ、スラグ生成量も大となるので、スラグへの損失は非常に大きくなるが、同じ酸化性の条件下でもフェライトスラグへの損失は少ない。

実施例2

実施例1と同様な実験を、 $\text{Cu}:\text{Fe}=4:1$ の装入物を用い、溶銅とスラグの系について1250℃で行なった。かなり酸化性の条件下での溶融試験結果を第4表に示す。

第 4 表

	スラグ種別	スラグ組成(%)					スラグ量 (装入 Fe を 1 とする)	スラグへの Cu 損失(%)
		SiO ₂	CaO	FeO	Fe ₂ O ₃	Cu		
No 3 (酸化性)	シリケート系	33.0	—	45.1	12.2	7.4	2.3	4.3
	フェライト系	—	20.1	28.9	44.0	3.9	1.9	1.8

特開昭57- 41333(4)

この場合もシリケートスラグではスラグ量が多く懸垂損失もふえるのでフェライトスラグの2倍以上の銅損失となる。またフェライトスラグでは多量の Fe₂O₃が存在することも表から明らかである。

出願人 矢 沢 彬
代理人 和 田 憲 治